PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [7]:
C08F 279/04, C08L 55/02, 25/12

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/04067**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04651

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1999 (05.07.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 31 735.2 15. Juli 1998 (15.07.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav–Heinemann–Strasse 3, D–41539 Dormagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON HIGHLY EFFECTIVE GRAFTED RUBBER COMPONENTS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS HOCHWIRKSAMER PFROPFKAUTSCHUKKOMPONENTEN

(57) Abstract

The invention relates to ABS–type thermoplastic moulding materials containing highly effective grafted rubber components that are obtained by means of emulsion polymerization using special initiator systems and by maintaining specific reaction conditions.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS–Typ enthaltend hochwirksame Pfropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Thermoplastische Formmassen auf Basis hochwirksamer Pfropfkautschuk-komponenten

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend hochwirksame Pfropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

Formmassen vom ABS-Typ sind Zweiphasenkunststoffe aus

I) einem thermoplastischen Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, in dem das Styrol ganz oder teilweise durch α-Methylstyrol oder Methylmethacrylat ersetzt werden kann; dieses Copolymerisat, auch als SAN-Harz oder Matrix-Harz bezeichnet, bildet die äußere Phase;

II) mindestens einem Pfropfpolymerisat, welches hergestellt worden ist durch Pfropfreaktion eines oder mehrerer der unter I genannten Monomeren auf Butadien - Homo - oder -Copolymerisat ("Pfropfgrundlage"). Dieses Pfropfpolymerisat ("Elastomerphase" oder "Pfropfkautschuk") bildet die disperse Phase im Matrixharz.

Bei gleicher Matrix wird die Zähigkeit einer ABS-Formmasse im wesentlichen durch den Pfropfkautschuk bestimmt. Die mit üblichen ABS-Formmassen erreichbare Zähigkeit reicht jedoch für stark beanspruchte Formteile noch nicht immer mit der notwendigen Sicherheit aus, insbesondere dann, wenn auch sehr hohe Zähigkeiten bei tiefer Temperatur gefordert werden oder aber werden diese Anforderungen nur auf Kosten anderer ebenfalls benötigter Eigenschaften wie z.B. Härte oder Verarbeitungsverhalten erzielt.

Es besteht daher Bedarf an Pfropfkautschuken, auf deren Basis sich ABS-Formmassen mit sehr hohen Zähigkeitswerten bei Raumtemperatur und bei tiefer Temperatur herstellen lassen, ohne daß sich die übrigen Eigenschaften, insbesondere Härte und Verarbeitbarkeit, verschlechtern.

Außerdem sollten sich diese Pfropfkautschuke auch auf Basis feinerteiliger Kautschukgrundlagen herstellen lassen, damit bei Bedarf auch Formteile mit hohem Oberflächenglanz erhalten werden können.

Es wurde nun gefunden, daß Formmassen vom ABS-Typ mit ausgezeichneten Zähigkeiten bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur ohne gravierende Einbußen bei den sonstigen Eigenschaften erhalten werden, wenn die Herstellung des eingesetzten Pfropfkautschuks unter Verwendung spezieller Kombinationen von Initiatorsystemen und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erfolgt.

Die Herstellung von Pfropfkautschuken unter Verwendung verschiedener Initiatorsysteme ist bekannt. So beschreiben zahlreiche Schriften wie z.B. auch die EP-A 154 244 die Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator. Schriften wie z.B. die EP-A 745 623 (siehe auch dort zitierte Literatur) beschreiben die Verwendung von speziellen Redox-Systemen oder von Azoinitiatoren. Derartige Initiatorsysteme führen zwar zu Pfropfpolymerisaten, die in thermoplastischen Formmassen zu guten Eigenschaften bei speziellen Anforderungen führen, gute Zähigkeitswerte bei hohen und tiefen Temperaturen unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften werden jedoch nicht im ausreichenden Maße erreicht.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend

A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harzbildenden Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol oder Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann

durch α-Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von in Latexform vorliegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur ≤0°C unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung erhaltenes elastisch-thermoplastisches Pfropfpolymerisat und

B) mindestens ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α-Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann,

dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Pfropfpolymerisats A) durch Zulauf der Monomeren zum Kautschuklatex erfolgt, zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden, nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, besonders 20 bis 80, insbesondere bevorzugt 30 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt wird.

Als Kautschuke zur Herstellung der erfindungsgemäßen elastisch-thermoplastischen Pfropfpolymerisate eignen sich im Prinzip alle in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C.

Verwendet werden können z.B.

- Dienkautschuke, d.h. Homopolymerisate von konjugierten Dienen mit 4 bis 8 C-Atomen wie Butadien, Isopren, Chloropren oder deren Copolymerisate mit bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-% eines Vinylmonomeren, z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol, Halogenstyrole, C_1-C_4-Alkylstyrole, C_1-C_8-Alkylacrylate, C_1-C_8-Alkylmethacrylate, Alkylenglykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol;

- Acrylatkautschuke, d.h. Homo- und Copolymerisate von C_1-C_{10}-Alkylacrylaten, z.B. Homopolymerisate von Ethylacrylat, Butylacrylat oder Copolymerisate mit bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Mono- Vinylmonomeren, z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylbutylether, Acrylsäure(ester), Methacrylsäure(ester), Vinylsulfonsäure. Bevorzugt werden solche Acrylatkautschukhomo- bzw. -copolymerisate eingesetzt, die 0,01 bis 8 Gew.-% Divinyl- oder Polyvinylverbindungen und/oder N-Methylolacrylamid bzw. N-Methylolmethacrylamid oder sonstige Verbindungen enthalten, die als Vernetzer wirken, z.B. Divinylbenzol, Triallylcyanurat.

Bevorzugt sind Polybutadienkautschuke, SBR-Kautschuke mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol und Acrylatkautschuke, besonders solche, die eine Kern-Schalen-Struktur aufweisen, z.B. wie in DE-OS 3 006 804 beschrieben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate kommen Latices mit mittleren Teilchendurchmessern d_{50} von 0,05 bis 2,0 µm, vorzugsweise von 0,08 bis 1,0 µm und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 µm, in Betracht. Die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuke können in weiten Grenzen variiert werden, vorzugsweise liegen sie zwischen 30 und 95 Gew.-% (Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S.307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart)).

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen von Kautschuklatices mit

a) mittleren Teilchendurchmessern d_{50} $\leq$320 nm, vorzugsweise 260 bis 310 nm, und Gelgehalten $\leq$70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% und

b) mittleren Teilchendurchmessern d_{50} $\geq$370 nm, vorzugsweise 380 bis 450 nm, und Gelgehalten $\geq$70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-%.

Dabei hat der Kautschuklatex (a) vorzugsweise eine Breite der Teilchengrößenverteilung von 30 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 40 bis 80 nm, der Kautschuklatex (b) von 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 100 bis 400 nm (jeweils gemessen als d_{90}-d_{10}-Wert aus der integralen Teilchengrößenverteilung).

Die Mischungen enthalten die Kautschuklatices (a) und (b) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, besonders bevorzugt 60:40 bis 30:70 (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).

Die mittleren Teilchendurchmesser werden mittels Ultrazentrifuge (vgl. W. Scholtan, H. Lange : Kolloid-Z. u Z. Polymere 250, S. 782-796 (1972) bestimmt.

Die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Die verwendeten Kautschuklatices können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, die erforderlichen Reaktionsbedingungen, Hilfsstoffe und Arbeitstechniken sind grundsätzlich bekannt.

Es ist auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Kautschukpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren. Einschlägige Techniken sind be-

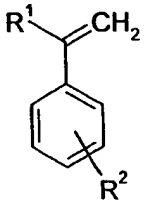
schrieben (vgl. EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 144 415; DE-AS 12 33 131; DE-AS 12 58 076; DE-OS 21 01 650; US-PS 1 379 391).

Ebenfalls kann nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik gearbeitet werden, bei der zunächst z.B. ein feinteiliges Butadienpolymerisat hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit Butadien enthaltenden Monomeren zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird.

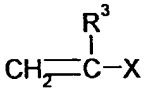
Als Emulgatoren können die üblichen anionischen Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren (z.B. Ölsäure, Stearinsäure) sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäure verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppe (z.B. Salze von C_{10}-C_{18}-Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

Prinzipiell kann man Kautschukpolymerisatlatices auch herstellen durch Emulgieren von fertigen Kautschukpolymerisaten in wäßrigen Medien (vgl. japanische Patentanmeldung 55 125 102).

Als Pfropfmonomere, die in Gegenwart der in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate polymerisiert werden, sind praktisch alle Verbindungen geeignet, die in Emulsion zu thermoplastischen Harzen polymerisiert werden können, z.B. Vinylaromaten der Formel (I) oder Verbindungen der Formel (II) bzw. deren Gemische,



(I)



(II)

in welchen

R^1 Wasserstoff oder Methyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ortho-, meta- oder para-Stellung,

R^3 Wasserstoff oder Methyl

und

X CN, R^4OOC oder R^5R^6NOC darstellt,

worin

R^4 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol und Vinyltoluol. Verbindungen der Formel (II) sind Acrylnitril und Methylmethacrylat. Weitere prinzipiell geeignete Monomere sind z.B. Vinylacetat und N-Phenylmaleinimid.

Bevorzugte Monomere sind Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, α-Methylstyrol und Acrylnitril, aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat sowie Kombinationen dieser Monomerengemische mit N-Phenylmaleinimid.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pfropfpolymerisate A) sind solche, die durch Pfropfpolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, vorzugsweise 80:20 bis 65:35 (wobei Styrol ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α-Methylstyrol oder Methylmethacrylat) in Gegenwart von solchen Mengen Kautschuk, vorzugsweise Polybutadien, erhalten werden, daß Pfropfpolymerisate mit Kautschukgehalten von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% resultieren.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Pfropfpolymerisate A) erfolgt dabei so, daß zu Beginn der Pfropfreaktion dem Kautschuklatex bzw. dem Kautschuklatexgemisch ein Redoxinitiatorsystem zugesetzt wird.

Geeignete Redoxinitiatorsysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium vorzugsweise zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sind.

Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. Prinzipiell kann auch H_2O_2 verwendet werden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen, z.B. Salze von Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose), Eisen(II)-salze wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salze wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salze wie Titan(III)-sulfat.

Bevorzugte Reduktionsmittel sind wasserlösliche Verbindungen wie z.B. Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C).

Die Einsatzmengen an Oxidationsmittel betragen 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,2 Gew.-%. Reduktionsmittel werden in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren).

Anschließend werden die Pfropfmonomeren zudosiert und nach Erreichen einer Zugabemenge von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80, insbesondere 30 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) wird mindestens eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Startpunkt der Persulfatverbindungszugabe) zudosierten Monomeren zugesetzt.

Geeignete Persulfatverbindungen sind z.B. Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, bevorzugte Persulfatverbindung ist Kaliumperoxodisulfat.

Üblicherweise werden sowohl die Redoxinitiatorkomponenten als auch die Persulfatverbindung in Form wäßriger Lösungen, wäßriger Emulsionen, wäßriger Suspensionen oder sonstiger wäßriger Dispersionen eingesetzt.
Danach werden die restlichen Monomeren zudosiert und zu Ende polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfkautschuken durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiator-

kombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung, wobei man

i) die Pfropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,

ii) zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt,

iii) nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und

iv) die Polymerisationsreaktion zu Ende führt.

Die Reaktionstemperatur bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Pfropfkautschuke A) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie ist 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C; ganz besonders bevorzugt unterscheidet sich die Temperatur zu Beginn der Monomerendosierung von der Temperatur am Ende der Monomerendosierung um maximal 20°C, vorzugsweise maximal 10°C und besonders bevorzugt maximal 5°C.

Zusätzlich können bei der Pfropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge).

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Verfahrensweise ist der Zusatz von Molekulargewichtsreglern nur in dem Reaktionsabschnitt nach Zugabe der Persulfatverbindung und die Vermeidung jeglichen Reglerzusatzes im Reaktionsabschnitt vor der Zugabe der Persulfatverbindung.

Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, dimeres α-Methylstyrol, Terpinolen sowie Mischungskombinationen aus diesen Verbindungen.

Als Emulgator bei der Pfropfpolymerisationsreaktion können die obengenannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die Aufarbeitung des Pfropfkautschuklatex A) erfolgt durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch Zusatz von Salzen und/oder Säuren, Waschen der Fällprodukte und Trocknung des Pulvers.

Als Vinylharze B) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50 eingesetzt, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α-Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat ersetzt sein kann; gegebenenfalls kann anteilmäßig bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf Vinylharz) eines weiteren Monomeren aus der Reihe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, N-(Cyclo)-Alkylmaleinimid, N-(Alkyl)-Phenylmaleinimid mitverwendet werden.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte ($\bar{M}_w$) dieser Harze lassen sich in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise liegen sie zwischen ca. 40 000 und 200 000, besonders bevorzugt zwischen 50 000 und 150 000.

Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-AS 2 420 358 und der DE-AS 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation sowie durch Suspensionspolymerisation hergestellte Harze haben sich besonders bewährt.

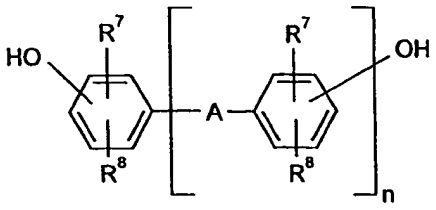
Der Anteil des elastisch-thermoplastischen Pfropfpolymerisats (A) an den erfindungsgemäßen Formmassen läßt sich in weiten Grenzen variieren; vorzugsweise beträgt er 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%.

Den erfindungsgemäßen Formmassen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, Antistatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoff (Glasfasern, Kohlefasern etc.) und Farbmittel.

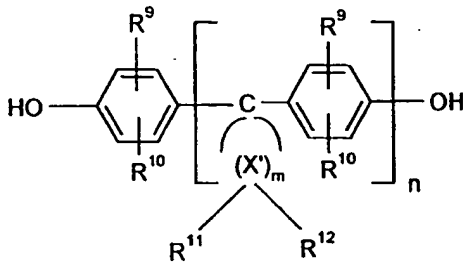
Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z.B. Spritzgußverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen oder Kalander-Verarbeitung.

Die erfindungsgemäßen Formmassen vom ABS-Typ können mit anderen Polymeren vermischt werden. Geeignete Blendpartner sind beispielsweise ausgewählt aus mindestens einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide.

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyestercarbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396, DE-OS 3 077 934), z.B. herstellbar durch Umsetzung von Diphenolen der Formeln (III) und (IV)



(III)



(IV)

worin

A eine Einfachbindung, C_1-C_5-Alkylen, C_2-C_5-Alkyliden, C_5-C_6-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -CO- ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C_1-C_8-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C_5-C_6-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C_6-C_{10}-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C_7-C_{12}- Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C_1-C_4-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

R^{11} und R^{12} für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl bedeuten und

X' Kohlenstoff bedeutet,

mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch

Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Diphenole der Formeln (III) und (IV) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4,-trimethylcyclopentan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (IV) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol gemäß DE-OS 2 842 005, Monoalkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-OS 3 506 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (I) und (II).

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr

als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie halogenfrei.

Sie haben mittlere Molekulargewichte ($\bar{M}_w$, Gewichtsmittel) bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-

Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di(β-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2,-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3-ß-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiger Carbonsäuren, wie sie in der DE-OS 1 900 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen

teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5,-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomerer erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ε-Aminocapronsäure, ω-Aminoundecansäure oder ω-Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethylendiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodi-

cyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ε-Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren
1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren
0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

Falls zusätzlich mindestens ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide verwendet wird, beträgt dessen Menge bis zu 500 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 400 Gew.-Teile und besonders bevorzugt bis zu 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B).

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines Polybutadienlatexgemisches (50% mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 421nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% und 50% mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 276 nm und einem Gelgehalt von 47 Gew.-%, beide hergestellt durch radikalische Polymerisation) werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 63°C erwärmt wird. Danach werden unter Rühren zunächst 0,045 Gew.-Teile Natriumascorbat (in Form einer wäßrigen Lösung) und danach 0,135 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid zugesetzt.

Anschließend werden innerhalb 2h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,06 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Danach werden 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und anschließend werden innerhalb 2 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,06 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Parallel zu den Monomeren wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über 4 Stunden zudosiert.

Nach einer 4-stündigen Nachreaktionszeit wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäuregemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

40 Gew.-Teile dieses Pfropfpolymerisats werden mit 60 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerharzes (72 : 28, $M_w \approx 115\,000$, M_w/M_n-1$\leq$2),

2 Gew.-Teilen Ethylendiaminbisstearylamid und 0,1 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenkneter vermischt und anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet.

Folgende Daten wurden ermittelt:

Kerbschlagzähgkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) und bei -40°C ($a_k^{-40°C}$) nach ISO 180/1A (Einheit : kJ/m^2),

Kugeldruckhärte (H_C) nach DIN 53 456 (Einheit: N/mm^2),

die Beurteilung der thermoplastischen Fließfähigkeit erfolgte durch Messung des notwendigen Fülldruckes bei 240°C (Einheit : bar) (siehe F. Johannaber, Kunststoffe 74 (1984), 1, Seiten 2-5),

der Rohton (Farbe im nichteingefärbten Zustand) wurde visuell nach den Abstufungen

++ sehr hell

\+ hell

o mittel

\- dunkel

\- - sehr dunkel

beurteilt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nur nach dem Zusatz von Kaliumperoxodisulfat tert.-Dodecylmercaptan in einer Menge von 0,12 Gew.-Teilen zusammen mit den Monomeren zudosiert wird.

Beispiel 3 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei anstelle der Zugabe von Natriumascorbat und tert.-Butylhydroperoxid nach dem Erwärmen des Kautschuklatexgemisches 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben werden.

Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nach dem Erwärmen des Kautschuklatexgemisches anstelle der Zugabe von Natriumascorbat und tert.-Butylhydroperoxid 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben werden und nach 2-stündiger Monomerendosierung anstelle des Kaliumperoxodisulfatzusatzes 0,045 Gew.-Teile Natriumascorbat (wäßrige Lösung) und 0,135 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid zugegeben werden.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem Teilchendurchmesser d_{50} von 421 nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% eingestellt und danach auf 63°C erwärmt. Danach erfolgt die Pfropfreaktion analog zur Beschreibung in Beispiel 1.

Beispiel 6 (Vergleich)

Beispiel 5 wird wiederholt, wobei die in Beispiel 3 beschriebene Vorgehensweise angewandt wird.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

50 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch chemische Agglomeration aus einem Basislatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 98 nm erhaltenen Kautschuklatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 276 nm und einem Gelgehalt von 93 Gew.-% werden durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 25 Gew.-% eingestellt und danach auf 58 °C erwärmt. Danach werden unter Rühren zunächst 0,2 Gew.-Teile Dextrose und 0,004 Gew.-Teile Eisen(II)sulfat (jeweils in Form einer wäßrigen Lösung) und danach 0,125 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid (in Form einer wäßrigen Emulsion) zugesetzt.

Anschließend werden innerhalb 1,5 h 30 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,27 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Danach werden 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und anschließend werden innerhalb 1,5 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,28 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Nach einer 3-stündigen Nachreaktionszeit wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,5 Gew.-Teilen eines Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat-Lösung koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

40 Gew.-Teile dieses Pfropfpolymerisats werden mit 60 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerharzes (72 : 28, $\bar{M}_w \approx 138\,000$),

1 Gew.-Teil Pentaerythrittetrastearat und 0,15 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenkneter vermischt und anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet.

Beispiel 8 (Vergleich)

Beispiel 7 wird wiederholt, wobei eine Vorgehensweise analog Beispiel 3 angewandt wird.

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Prüfwerten ist ersichtlich, daß nur die erfindungsgemäßen Formmassen eine Steigerung der Zähigkeitswerte ohne negative Beeinflussung von Härte und Verarbeitbarkeit zeigen.

Außerdem werden sehr gute Rohton-Werte erzielt.

Tabelle 1 : Prüfdaten der untersuchten Formmassen

Beispiel	a_k^{RT} (kJ/m^2)	$a_k^{-40°C}$ (kJ/m^2)	H_c (N/mm^2)	Fülldruck (bar)	Rohton
1	44	30	82	174	+
2	46	30	83	166	++
3 (Vergleich)	38	26	82	159	-
4 (Vergleich)	38	28	81	170	o
5	48	30	82	175	++
6 (Vergleich)	43	26	83	168	-
7	36	14	93	210	+
8 (Vergleich)	28	10	93	205	-

Patentansprüche

1.) Thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend

A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harzbildenden Vinylmonomeren in Gegenwart von in Latexform vorliegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $\leq$0°C unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung erhaltenes elastisch-thermoplastisches Pfropfpolymerisat und

B) mindestens ein Copolymerisat aufgebaut aus Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Pfropfpolymerisats A) durch Zulauf der Monomeren zum Kautschuklatex erfolgt, zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden, nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt wird.

2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in Mengen von 10 bis 80 Gew.-% enthalten ist.

3. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kautschuk ein Gemisch aus mindestens zwei Kautschuklatices mit

a) einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \leq 320$ nm und einem Gelgehalt ≤ 70 Gew.-% und

b) einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \geq 370$ nm und einem Gelgehalt ≥ 70 Gew.-% eingesetzt wird.

4. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elastisch-thermoplastische Pfropfpolymerisat A) einen Kautschukgehalt von 20 bis 80 Gew.-% hat.

5. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als harzbildende Monomere bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats A) Styrol und Acrylnitril eingesetzt werden.

6. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats A) die Polymerisation vor Zugabe der Persulfatverbindung ohne Zugabe von Molekulargewichtsregler erfolgt und die Polymerisation nach Zugabe der Persulfatverbindung unter Zugabe von Molekulargewichtsregler erfolgt.

7. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A) ausgewählt wird aus Cumolhydroperoxid und/oder tert.-Butylhydroperoxid als oxidierende Komponente und Dextrose und/oder Ascorbinsäure bzw. Ascorbinsäuresalz und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat als reduzierende Komponenten.

8. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Persulfatverbindung zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A) Kaliumperoxodisulfat verwendet wird.

9. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat B) aufgebaut ist aus Monomeren ausgewählt aus Styrol, α-Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus.

10. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester und Polyamide.

11. Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen Pfropfpolymerisaten durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man

i) die Pfropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,

ii) zu Beginn der Pfropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt

iii) nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und

iv) die Polymerisationsreaktion zu Ende führt.

12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Formteilen.

13. Formteile, hergestellt aus thermoplastischen Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 99/04651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F279/04 C08L55/02 C08L25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 542 905 A (NISHIOKA AKINORI ET AL) 24 November 1970 (1970-11-24) column 3, line 26-49 example 1	1
A	GB 1 255 797 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 1 December 1971 (1971-12-01) page 2, line 19-36 page 3, line 5-21; claim 1	1
A	EP 0 051 336 A (STAMICARBON) 12 May 1982 (1982-05-12) page 5, line 12,13	1
A	EP 0 678 531 A (BAYER AG) 25 October 1995 (1995-10-25) claim 1	3

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 October 1999	28/10/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Meulemans, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 99/04651

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 298 563 A (ISHIGA NARITO ET AL) 29 March 1994 (1994-03-29) column 3, line 43-58	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...rmation on patent family members

Interna... l Application No
PCT/EP 99/04651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3542905 A	24-11-1970	CS 157643 B	16-09-1974
		DE 1795101 A	20-01-1972
		FR 1584131 A	12-12-1969
		GB 1233428 A	26-05-1971
		NL 6811397 A,B	13-02-1969
		YU 190068 A,B	31-12-1973
GB 1255797 A	01-12-1971	CS 157644 B	16-09-1974
		DE 1813720 A	07-08-1969
		FR 1600533 A	27-07-1970
		NL 6817696 A	16-06-1969
		YU 293468 A,B	30-06-1974
EP 0051336 A	12-05-1982	NL 8005972 A	17-05-1982
		AT 12654 T	15-04-1985
		DK 471881 A	01-05-1982
		ES 506710 A	16-01-1983
		FI 813420 A	01-05-1982
		JP 2014940 B	10-04-1990
		JP 57102942 A	26-06-1982
EP 0678531 A	25-10-1995	DE 4414124 A	26-10-1995
		DE 59503042 D	10-09-1998
		ES 2119255 T	01-10-1998
		US 5674940 A	07-10-1997
US 5298563 A	29-03-1994	CA 2003745 A	23-05-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 99/04651

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F279/04 C08L55/02 C08L25/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 542 905 A (NISHIOKA AKINORI ET AL) 24. November 1970 (1970-11-24) Spalte 3, Zeile 26-49 Beispiel 1	1
A	GB 1 255 797 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 1. Dezember 1971 (1971-12-01) Seite 2, Zeile 19-36 Seite 3, Zeile 5-21; Anspruch 1	1
A	EP 0 051 336 A (STAMICARBON) 12. Mai 1982 (1982-05-12) Seite 5, Zeile 12,13	1
A	EP 0 678 531 A (BAYER AG) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) Anspruch 1	3

-/---

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
19. Oktober 1999	28/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Meulemans, R

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 99/04651

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 298 563 A (ISHIGA NARITO ET AL) 29. März 1994 (1994-03-29) Spalte 3, Zeile 43-58	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung. ..ie zur selben Patentfamilie gehören

Internat ..s Aktenzeichen
PCT/EP 99/04651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3542905 A	24-11-1970	CS 157643 B	16-09-1974
		DE 1795101 A	20-01-1972
		FR 1584131 A	12-12-1969
		GB 1233428 A	26-05-1971
		NL 6811397 A,B	13-02-1969
		YU 190068 A,B	31-12-1973
GB 1255797 A	01-12-1971	CS 157644 B	16-09-1974
		DE 1813720 A	07-08-1969
		FR 1600533 A	27-07-1970
		NL 6817696 A	16-06-1969
		YU 293468 A,B	30-06-1974
EP 0051336 A	12-05-1982	NL 8005972 A	17-05-1982
		AT 12654 T	15-04-1985
		DK 471881 A	01-05-1982
		ES 506710 A	16-01-1983
		FI 813420 A	01-05-1982
		JP 2014940 B	10-04-1990
		JP 57102942 A	26-06-1982
EP 0678531 A	25-10-1995	DE 4414124 A	26-10-1995
		DE 59503042 D	10-09-1998
		ES 2119255 T	01-10-1998
		US 5674940 A	07-10-1997
US 5298563 A	29-03-1994	CA 2003745 A	23-05-1991